






Process for producing dispersions of water-soluble vinyl polymers and stabilizer for implementing the process

Patent number: DE19521096
Publication date: 1996-12-12
Inventor: JAEGER WERNER DR (DE); ZIMMERMANN ARVID
DIPL CHEM (DE); REICHERT KARL-HEINZ PROF DR
(DE); ZEITZ KATRIN DIPL CHEM (DE)
Applicant: FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)
Classification:
- **International:** C08F2/10; C08F20/34; C08F20/60; D21H21/10;
C02F1/56
- **European:** C02F1/56; C08F20/34
Application number: DE19951021096 19950609
Priority number(s): DE19951021096 19950609

Also published as:

 WO9641821 (A1)
 EP0830384 (A1)
 US6133363 (A1)
 EP0830384 (B1)
 AU717129 (B2)

Report a data error here

Abstract of DE19521096

The invention relates to a process for producing dispersions of water-soluble cationic vinyl polymers usable as process auxiliaries for separation processes, e.g. as flocculating auxiliaries, coagulants, retention agents and dewatering accelerators. The dispersions are produced by the radical homopolymerisation of cationic, hydrophobically modified vinyl monomers or their copolymerisation with water-soluble vinyl monomers in aqueous salt solutions. Block copolymers of a cationic vinyl monomer and ethylene oxide are used in this process as dispersion stabilisers.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 195 21 096 C 2**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 08 F 2/10
C 08 F 20/34
C 08 F 20/60

⑲ Aktenzeichen: 195 21 096.4-44
⑳ Anmeldetag: 9. 6. 95
㉑ Offenlegungstag: 12. 12. 96
㉒ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 8. 10. 98

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ **Patentinhaber:**

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

⑦④ **Vertreter:**

PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80336
München

⑦② **Erfinder:**

Jaeger, Werner, Dr., 14532 Kleinmachnow, DE;
Zimmermann, Arvid, Dipl.-Chem., 13187 Berlin, DE;
Reichert, Karl-Heinz, Prof. Dr., 14050 Berlin, DE;
Zeitz, Katrin, Dipl.-Chem., 10115 Berlin, DE

⑤⑥ **Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:**

DE 42 16 167 A1
EP 1 83 466 A3

"Encyclopedia of Polymer Science and
Technology", Wiley, New York 1989,
Vol. 17, S. 730 ff.;

"Polyelectrolytes" - Carl Hanser Verlag,
München, 1994, S. 13ff.;

"Angewandte Makrom. Chemie", 123/124(1984),
S. 1ff.;

"Polymer Frontiers International",
Inc. Hopewell, USA, S. 265ff. + 313ff.;

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Dispersionen wasserlöslicher Vinylpolymerer und Stabilisator zur Durchführung
des Verfahrens**

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von Dispersionen wasserlös-
licher kationischer Vinylpolymerer durch radikalische Ho-
mopolymerisation wasserlöslicher, kationischer hydro-
phob modifizierter Vinylmonomerer oder durch radikali-
sche Copolymerisation dieser Vinylmonomeren oder
wasserlöslicher, nichtionischer, hydrophober Vinylmono-
merer mit wasserlöslichen, kationischen und/oder was-
serlöslichen neutralen Vinylmonomeren in wäßrigen
Salzlösungen unter Verwendung eines wasserlöslichen
Initiators und in Gegenwart eines Stabilisators, dadurch
gekennzeichnet, daß als Stabilisator ein Blockcopolymer
aus einem kationischen Vinylmonomer und Ethylenoxid
eingesetzt wird.

DE 195 21 096 C 2

DE 195 21 096 C 2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionen wasserlöslicher kationischer Vinylpolymerer unter Verwendung von Blockcopolymeren, die aus einem kationischen Vinylmonomer und Ethylenoxid gebildet werden, als Dispersionsstabilisatoren. Die Erfindung betrifft weiterhin die Dispersionsstabilisatoren zur Durchführung des Verfahrens. Dabei werden bei stetig niedrigen Viskositäten der Reaktionsmischung und mit bis zu hohen Umsätzen konstanter Reaktionsgeschwindigkeit langzeitstabile Dispersionen gebildet. Die Polymerdispersionen können durch einfaches Verdünnen mit Wasser in Lösung gebracht und dann als Prozeßhilfsmittel für Trennprozesse eingesetzt werden.

Wasserlösliche, kationische Vinylpolymere werden technisch in großem Umfang als Prozeßhilfsmittel für die Durchführung von Trennprozessen durch z. B. Flockung, Koagulation, Retention und Entwässerung genutzt. Sie gelangen u. a. in der Wasseraufbereitung und Abwasserreinigung, der Papier-, Kohle- und Erzindustrie, Erdölgewinnung und der Nahrungsgüterwirtschaft zum Einsatz. Bei meist geringen Einsatzmengen haben sie z. T. technologiebestimmende Bedeutung erlangt. Die Herstellung dieser Polymeren erfolgt durch radikalische Homo- oder Copolymerisation in homogener oder heterogener Phase (C.L. McCormick, J. Bock und D.N. Schulz: Water-Soluble Polymers, in: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley, New York 1989, Vol. 17, S. 730 ff). Die homogene Lösungspolymerisation in Wasser hat den Nachteil, daß bereits bei Polymergehalten unterhalb 10 Masse-% hochviskose Systeme vorliegen, die eine weitere Erhöhung des Wirkstoffgehaltes nicht zulassen. Der niedrige Polymeranteil im Finalprodukt führt zu schlechten Raumzeit-Ausbeuten bei der Synthese und zu erhöhten Transportkosten beim Transport zum Anwender. Die Invers-Emulsionspolymerisation in organischen Lösungsmitteln als Trägerphase ergibt wesentlich höhere Feststoffgehalte. Sie hat aber den Nachteil, daß das Arbeiten mit Lösungsmitteln besondere Schutzmaßnahmen erfordert und daß bei der Applikation der Produkte die gesamten Lösungsmittel in die Umwelt gelangen (H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Kötz, B. Philipp, Ch. Seidel, D. Stscherbina: Polyelectrolytes. Carl Hanser Verlag, München 1994, S. 13 ff). Die Invers-Suspensionspolymerisation in hydrophoben, brennbaren Lösungsmitteln als Trägerphase schließlich führt nach Isolierung und Trocknung der Polymeren zu pulverförmigen Produkten. Der mehrstufige Prozeß ist jedoch kostenintensiv und benötigt viel Energie (H. Spoor, Angewandte Makromolekulare Chemie 123/124 (1984) S. 1 ff).

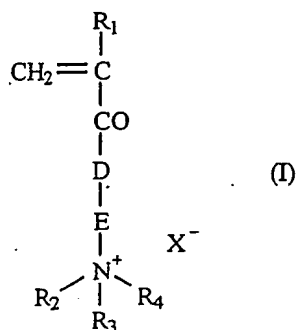
Alternativ wurde deshalb die Herstellung von Dispersionen wasserlöslicher Polymerer ohne organische Lösungsmittel als Trägerphase vorgeschlagen. Die EP 183 466 beschreibt die Polymerisation wasserlöslicher Monomere in wäßrigen Lösungen anorganischer Salze in Gegenwart von Polyolen mit Molekulargewichten bis 600 g/mol und/oder Polyelektrolyten, die durch Homopolymerisation ionischer Vinylmonomere oder deren statistische Copolymerisation gewonnen wurden, als Dispersionsstabilisatoren. Das Canad. Pat. 2 096 472 (DEP 42 16 167.3 1992/05/18) beschreibt die Polymerisation einer Kombination von wasserlöslichen und hydrophoben Monomeren, ggf. in Kombination mit einem amphiphatischen Monomer, in Gegenwart eines Polyalkylenethers oder eines Polyelektrolyten, der mit dem dispergierten Polymer unverträglich ist und Molekulargewichte $< 5 \cdot 10^5$ g/mol hat. Letzterer dient als Dispersionsstabilisator. Bevorzugt wird Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) verwendet. Das resultierende dispersionsbildende Polymer hat Molmassen von wenigstens 10^6 g/mol.

Der Nachteil des Verfahrens nach der EP 183 466 besteht darin, daß die Viskosität der resultierenden Dispersionen noch vergleichsweise hoch ist. Von besonderem Nachteil aber ist, daß im Verlauf der Polymerisation Viskositätsmaxima durchlaufen werden, die der Viskosität von Lösungspolymerisationen entsprechen und deshalb die Prozeßtechnik erschweren. Der Nachteil des Canad. Pat. 2 096 472 ist, daß erhebliche Mengen an Dispersionsstabilisator, und zwar bis zu 80 Masse-% bezogen auf eingesetzte Monomere, zur Anwendung kommen. Auch hier kann die Viskosität des polymerisierenden Systems größer sein als die Viskosität des Endproduktes. Nachteilig bei beiden genannten Verfahren ist, daß die resultierenden Dispersionen bereits nach relativ kurzen Zeiten koagulieren und dadurch die Lagerfähigkeit beschränkt ist.

Es ist daher die Aufgabe der Erfindung, in einem technologisch einfachen Syntheseverfahren langzeitstabile Dispersionen wasserlöslicher kationischer Vinylpolymer herzustellen, wobei während der gesamten Reaktion eine niedrige Viskosität des polymerisierenden Systems eingehalten werden soll. Verfahrensgemäß wird die Aufgabe durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 in Bezug auf den Stabilisator durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 6 gelöst. Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

Erfindungsgemäß wird somit so vorgegangen, daß wasserlösliche hydrophob modifizierte Vinylmonomere radikalisch in wäßrigen Salzlösungen homopolymerisiert oder mit geeigneten Comonomeren copolymerisiert werden, wobei als Dispersionsstabilisatoren Blockcopolymerer aus einem kationischen Vinylmonomer und Ethylenoxid verwendet werden.

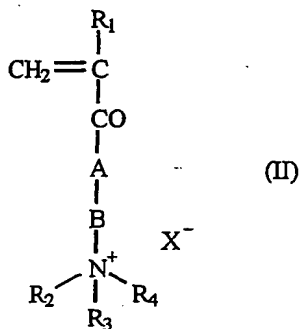
Als Dispersionsstabilisatoren werden Blockcopolymerer aus einem kationischen Vinylmonomer und Ethylenoxid verwendet. Der kationische Block des Dispersionsstabilisators wird aus Monomeren der allgemeinen Formel I gebildet,



in der R_1 Wasserstoff oder einen Methylrest, R_2 und R_3 einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R_4 einen Alkyl-

rest mit 1-6 Kohlenstoffatomen, oder einen Benzylrest, D die Gruppierung NH oder O und E einen Alkylrest oder Hydroxyalkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, und X⁻ ein Halogenid, Acetat oder Methylsulfat bedeuten. Weiterhin kann der kationische Block des Blockcopolymeren aus den Monomeren Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylpyridiniumhalogenid, N-Vinylimidazol oder N-Vinylimidazoliumhalogenid gebildet werden. Der kationische Block hat eine Molmasse zwischen 1000 und 300 000 g/mol. Die Molmasse des Polyethylenoxiddblocks liegt zwischen 200 und 20 000 g/mol. Die Synthese des Blockcopolymeren kann nach Angaben in "Macromolecular Design, Concept and Practice", Hrsg. Munmaya K. Mishra, Polymer Frontiers international, Inc. Hopewell, USA, S. 265 ff. und 313 ff. über folgende Stufen erfolgen: 1. Synthese eines Makroinitiators durch Umsetzung von Polyethylenglykol mit Azobisisobutyronitril 2. Polymerisation des kationischen Monomer nach Kettenstart durch den Makroinitiator.

Als wasserlösliche, hydrophob modifizierte Vinylmonomere können sowohl kationische als auch nicht ionische Monomere eingesetzt werden. Kationische hydrophobe Vinylmonomere haben bevorzugt die allgemeine Formel II,



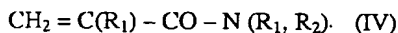
worin R₁ Wasserstoff oder einen Methylrest, R₂ und R₃ einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R₄ einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einem Benzylrest, A die Gruppierung NH oder O und B einen Alkylrest oder Hydroxyalkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten. X⁻ stellt ein Halogenid, Acetat oder Methylsulfat dar. Nichtionische hydrophobe Vinylmonomere weisen bevorzugt die allgemeine Formel III auf.



worin R₁ Wasserstoff oder einen Methylrest, A die Gruppierung NH oder O und R₂ einen Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Als Comonomere können sowohl kationische als auch nichtionische wasserlösliche Vinylmonomere verwendet werden. Kationische wasserlösliche Comonomere haben bevorzugt ebenfalls die allgemeine Formel II, jedoch bedeuten dann R₁ Wasserstoff oder einen Methylrest, R₂, R₃ und R₄ einen Methyl- oder Ethylrest, A die Gruppierung NH oder O und B einen Alkylrest oder Hydroxyalkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen. X⁻ stellt ein Halogenid oder Methylsulfat dar. Weitere bevorzugte kationische Comonomere sind Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylpyridiniumhalogenid, N-Vinylimidazol und N-Vinylimidazoliumhalogenid.

Nicht ionische wasserlösliche Comonomere haben bevorzugt die allgemeine Formel IV.



Es bedeuten R₁ Wasserstoff oder einen Methylrest, R₂ und R₃ Wasserstoff, einen Alkylrest oder einen Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Als nichtionisches wasserlösliches Comonomer kann N-Methyl-N-vinylacetamid eingesetzt werden.

Homopolymerisationen können nur mit den wasserlöslichen, hydrophob modifizierten kationischen Vinylmonomeren der allgemeinen Formel II durchgeführt werden. Copolymerisationen mit den genannten kationischen und/oder nicht ionischen wasserlöslichen Vinylmonomeren können z. B. mit den hydrophob modifizierten kationischen Vinylmonomeren der allgemeinen Formel II als auch mit den nichtionischen hydrophoben Vinylmonomeren der allgemeinen Formel III erfolgen.

Die Polymerisationen werden in wässrigen Salzlösungen durchgeführt. Als Salze können anorganische Salze wie Natriumchlorid, Natriumsulfat, Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat, Ammoniumcarbonat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat sowie niedermolekulare polymere Ammoniumsalze mit Molmassen < 80 000 g/mol, z. B. Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid), oder deren Mischungen verwendet werden. Die Salze werden in Mengen größer als 10 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktionsansatzes, eingesetzt.

Zu Herstellung der Dispersionen wird z. B. ein hydrophobes Monomer der allgemeinen Formel II oder eine Mischung dieser Monomeren oder eine Mischung von 1 bis 50 Masse-% hydrophobe Monomere der allgemeinen Formel II, 0 bis 25 Masse-% hydrophobe Monomere der allgemeinen Formel III und 99 bis 50 Masse-% kationische und/oder nichtionogene Comonomere (z. B. Strukturen II und IV, Diallyldimethylammoniumchlorid, N-Methyl-N-Vinylacetamid), wobei die Summe der Monomeren und Comonomeren 100 Masse-% ist, in einer wässrigen Salzlösung gelöst. Die wässrige Salzlösung enthält entweder anorganische Salze oder aber niedermolekulare polymere Ammoniumsalze in Mengen zwischen 10 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktionsansatzes, bis zur Sättigungsgrenze. Der Anteil aller Monomeren beträgt 10 bis 75 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktionsansatzes. Anschließend werden zwischen 1 und 10 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Monomeren, des Dispersionsstabilisators zugegeben. Die Polymerisation erfolgt im Temperaturbereich 30 bis 90°C, bevorzugt im Bereich 40 bis 60°C, unter Inertgas. Sie wird gestartet mit üblichen radikalischen Initiatoren, z. B., z. B. 2,2'-Azobis(2-amidinpropan)hydrochlorid. Die Mono-

mere können zu Beginn der Reaktion vorgelegt oder im Verlauf der Reaktion zudosiert werden. Der Initiator kann zu Beginn der Reaktion vollständig oder anteilig zugegeben werden; im letzteren Fall wird die restliche Menge im Verlauf der Reaktion dosiert. Die eingesetzte Initiatormenge beträgt 10^{-3} bis 2 Masse-%, bezogen auf den gesamten Reaktionsansatz. Der Endumsatz der Monomeren ist > 98 Masse-%, die Polymerisationszeiten liegen zwischen 30 Minuten und 9 Stunden. Die Molmasse der Polymeren ist $> 10^6$ g/mol. Die Viskositäten der Dispersionen sind < 10 mPas.

Die resultierende Polymerisation kann durch Verdünnen mit Wasser in anwendungsbreite Polymerlösungen überführt werden.

Das neue Verfahren zur Herstellung von Dispersionen wasserlöslicher kationischer Vinylpolymerer bietet gegenüber den bekannten Verfahren folgende Vorteile:

10

15

1. Die Polymerisation verläuft bis zu hohen Umsätzen mit konstanter Geschwindigkeit.
2. Es werden Dispersionen niedriger Viskosität gebildet. Die Viskosität der Enddispersion liegt nur wenig oberhalb der Viskosität der Ausgangsmischung von Monomeren, Salz, Stabilisator und Wasser. Zwischenzeitlich erfolgt keine Viskositätssteigerung.
3. Die Enddispersion ist über lange Zeit stabil. Eventuell gebildete Bodensätze können auch nach mehrmonatiger Lagerung durch einfaches Schütteln redispersiert werden.

Das Verfahren wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert werden. Die Beispiele stellen jedoch keine Einschränkungen dar.

20

Beispiel

25

30

Ein thermostatischer innentemperatur geregelter Doppelmantelreaktor mit Rührer, Rückflußkühler, Temperaturkühler und Gaseinleitungsvorrichtung wird mit 238,2 g einer 75-prozentigen wäßrigen Lösung von Methacryloyl-öxyethyl-dimethylbenzylammoniumchlorid, 159 g Natriumchlorid, 9 g Stabilisator (Blockcopolymer mit einem Block aus Polyethylenoxid der Molmasse 2000 g/mol und einem Block aus Poly(methacryloyl-öxyethyl-trimethylammoniumchlorid) der Molmasse 14000 g/mol) und 731 g Wasser gefüllt. Dann wird die Apparatur unter ständigem Rühren 1 Stunde mit Stickstoff gespült und danach auf 50°C temperiert. Danach wird eine Lösung von 2,44 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)hydrochlorid in 10 ml Wasser zugegeben. Unter ständigem Rühren wird der Ansatz bei 50°C gehalten. Die Viskosität bleibt über die gesamte Reaktionsdauer konstant. Nach 60 Minuten ist die Reaktion beendet, der Endumsatz beträgt 99%. Die Dispersion hat eine Viskosität von 6,5 mPas. Die Molmasse des Polymeren beträgt $2 \cdot 10^6$ g/mol.

Beispiel 2

35

Bei gleicher Verfahrensweise wie in Beispiel 1 werden 130,4 g Methacryloyl-öxyethyl-dimethylbenzylammoniumchlorid, 76 g Acrylamid, 159 g Natriumchlorid, 9 g des Stabilisators aus Beispiel 1 und 794 g Wasser eingesetzt. Nach 60 Minuten ist die Reaktion beendet.

Der Endumsatz ist 98%, die Viskosität der resultierenden Dispersion beträgt 9 mPas.

40

Beispiel 3

45

Bei gleicher Verfahrensweise wie in Beispiel 1 werden 130,4 g Methacryloyl-öxyethyl-dimethylbenzylammoniumchlorid, 240 g Acrylamid, 159 g Natriumchlorid, 9 g des Stabilisators aus Beispiel 1 und 630 g Wasser eingesetzt. Nach 70 Minuten ist die Reaktion beendet. Der Endumsatz ist 98%.

Patentansprüche

50

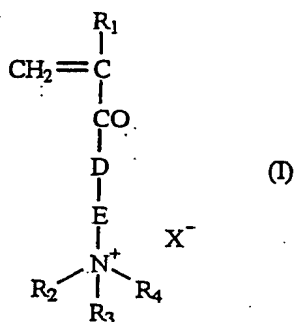
55

60

65

1. Verfahren zur Herstellung von Dispersionen wasserlöslicher kationischer Vinylpolymerer durch radikalische Homopolymerisation wasserlöslicher, kationischer hydrophob modifizierter Vinylmonomeren oder durch radikalische Copolymerisation dieser Vinylmonomeren oder wasserlöslicher, nichtionischer, hydrophober Vinylmonomeren mit wasserlöslichen, kationischen und/oder wasserlöslichen neutralen Vinylmonomeren in wäßrigen Salzlösungen unter Verwendung eines wasserlöslichen Initiators und in Gegenwart eines Stabilisators, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Stabilisator ein Blockcopolymer aus einem kationischen Vinylmonomer und Ethylenoxid eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der kationische Block dpa Blockcopolymeren aus Monomeren der allgemeinen Formel I gebildet wird,



worin R_1 Wasserstoff oder einen Methylrest, R_2 und R_3 einen Alkylrest mit 1–6 Kohlenstoffatomen, R_4 einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest D die Gruppierung NH oder O und E einen Alkylrest oder Hydroxylalkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und X^- ein Halogenid, Acetat oder Methylsulfat bedeuten.

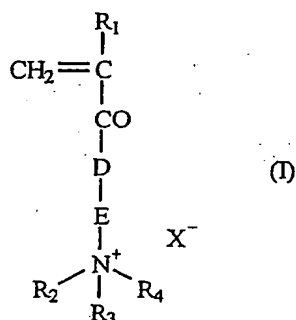
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der kationische Block des Blockcopolymeren aus den Monomeren Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylpyridiniumhalogenid, N-Vinylimidazol oder N-Vinylimidazoliumhalogenid gebildet wird.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator in Mengen von 1 bis 10 Masse-%, bezogen auf die Masse der eingesetzten Monomeren, zur Anwendung kommt.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation im Temperaturbereich von 30–90°C durchgeführt wird.

6. Stabilisator zur Durchführung des Verfahrens nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator ein Blockcopolymer aus einem kationischen Vinylmonomer und Ethylenoxid ist.

7. Stabilisator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der kationische Block des Blockcopolymeren aus Monomeren der allgemeinen Formel I gebildet wird.



8. Stabilisator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der kationische Block des Blockcopolymeren aus den Monomeren Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylpyridiniumhalogenid, N-Vinylimidazol oder N-Vinylimidazoliumhalogenid gebildet wird.

9. Stabilisator nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der kationische Block des Blockcopolymeren eine Molmasse zwischen 1000 und 300 000 g/mol hat.

10. Stabilisator nach mindestens einen der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyethylenoxidblock des Blockcopolymeren eine Molmasse zwischen 200 und 20 000 g/mol hat.

- Leerseite -